

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年5月6日 (06.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/037951 A1

(51) 国際特許分類: C10G 11/05, C07C
4/06, 11/02, 11/04, B01J 29/48, 29/40

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013425

(22) 国際出願日: 2003年10月21日 (21.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-312539
2002年10月28日 (28.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油
化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横綱一丁目
6番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 涌井 顕一

(WAKUI, Kenichi) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県周南
市新宮町1番1号 Yamaguchi (JP). 中村 義弘 (NAKA-
MURA, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県周南
市新宮町1番1号 Yamaguchi (JP). 林 光秋 (HAYASHI, Mit-
suaki) [JP/JP]; 〒745-0843 山口県周南市新宮町1番
1号 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒
105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目25番2号ブ
リヂストン虎ノ門ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, CN, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING OLEFIN BY CATALYTIC CRACKING OF HYDROCARBON

(54) 発明の名称: 炭化水素の接触分解によるオレフィンの製造方法

(57) Abstract: A process for producing an olefin which comprises catalytically cracking a hydrocarbon feedstock, wherein a pentasyl zeolite containing a rare earth element and containing manganese and/or zirconium is used as a catalyst. With this catalyst, a gaseous or liquid hydrocarbon feedstock can be catalytically cracked at a lower temperature than in conventional processes. By-products such as aromatic hydrocarbons and heavy ingredients are inhibited from generating. Light olefins such as ethylene and propylene can be selectively and stably produced in a high yield over long.

(57) 要約: 炭化水素原料を接触分解してオレフィンを製造するにあたり、希土類元素を含み、かつ、マンガンおよび/またはジルコニウムを含む、ペンタシル型のゼオライトを触媒として用いる。この触媒の使用により、ガス状あるいは液状炭化水素を原料に、従来法より低温で接触分解し、芳香族炭化水素や重質物等の副生成物を抑制し、エチレン、プロピレン等の軽質オレフィンを、選択的に高収率で、かつ、長期間安定に製造することができる。

WO 2004/037951 A1

明 細 書

炭化水素の接触分解によるオレフィンの製造方法

技術分野

本発明は、炭化水素の接触分解によるオレフィンの製造方法に関し、さらに詳しくは、炭化水素原料を、特定の触媒を使用して接触分解することにより、軽質オレフィン、主としてエチレン及びプロピレンを製造する方法に関する。

背景技術

エチレン、プロピレン等の軽質オレフィンは各種化学品の基礎原料として重要な物質である。従来、これらの軽質オレフィンの製造方法としては、エタン、プロパン、ブタン等のガス状炭化水素あるいはナフサ等の液状炭化水素を原料とし、外熱式の管状炉内で水蒸気雰囲気下に加熱分解する方法が広く実施されている。しかしながらこの方法では、オレフィン収率を高めるため800℃以上の高温を必要とすること、またそのために高価な装置材料を使用しなければならないという経済的に不利な点を有している。

このため、触媒を用いた炭化水素の接触分解法が種々検討されてきている。それらの中でも固体酸とくにZSM-5等のペンタシル型ゼオライトを用いた場合は、500～700℃程度の反応温度で比較的高いエチレン・プロピレン収率（それぞれ約10～30質量%）が得られるため、数多くの例が報告されている。

例えば、特定の酸量や酸強度を有するZSM-5型触媒（例えば、特開平3-504737号公報、特開平6-346062号公報参照）、銅、コバルト等の遷移金属を含有させたZSM-5型触媒（例えば、特開平2-1413号公報、特開平2-184638号公報参照）による接触分解法が開示され、また、希土類元素を含有するZSM-5型触媒（例えば、米国特許第5232675号公報、米国特許第5380690号公報、欧州特許第727404号公報、特開平11-180902号公報、特開平11-253807号公報参照）による接触分解法が開示されている。一般に、これらのゼオライト触媒を

用いた反応では、炭化水素の過分解や水素移行反応で生成するカーボン（コーク）が触媒上に付着し、活性劣化を起こすという問題点があるため、流動床式反応による連続再生（例えば、米国特許第5232675号公報、米国特許第5380690号公報、欧州特許第727404号公報参照）、あるいは大量のスチーム共存下での反応（例えば、特開平11-180902号公報、特開平11-253807号公報参照）等が必要となる。しかしながら、再生のために導入したスチームあるいはカーボンの燃焼によって生成する高温スチームによってゼオライト格子からの脱アルミニウムが起これ、このため触媒活性の永久劣化が生じるという問題点がある。したがって、これらのゼオライト触媒を工業的に長時間使用するためには、ゼオライトの耐水熱安定性の向上が不可欠である。

ゼオライトの耐水熱安定性は、一般に結晶性の向上あるいは $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の増大に従って向上する。例えば、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比10以上の高シリカ型ゼオライトが耐熱性に優れているとされている

（「Studies in Surface Science and Catalysis」、1996年、105巻、p. 1549参照）。しかしながら、これらの触媒は工業的条件でのより長期の使用には耐久性が不十分であり、そのため種々の改良が行われている。

例えば、Fe、Cu、Co、Ni、Cr、Mn等の遷移金属およびカリウムまたはセシウムを含有させた高耐水熱性ZSM-5型ゼオライト（例えば、特開平4-50115号公報、特開平4-55310号公報、特開平4-78443号公報、特開平4-78444号公報参照）は、カリウム・セシウム等のアルカリ金属を含むため酸強度が低く、接触分解触媒としては使用できない。Mn含有ZSM-5型触媒で耐水熱性が向上することを記載する論文もあるが、接触分解における触媒性能は不明である（「Studies in Surface Science and Catalysis」、1996年、105巻、p. 1549参照）。また、Mnおよび／またはRe含有ZSM-5型触媒を用いた炭化水素の接触分解反応が開示されているが、耐久性に関する記載はなく、副生成物である芳香族が多いためオレフィン選択率は4

0%以下と低い（特開平8-299166号公報参照）。

さらに、ゼオライトと、無機マトリックス中に分散したMnからなる触媒を用いた流動接触分解法が開示されているが、ガソリン製造を目的としたものであり、またゼオライト中にMnを含有させた場合はガソリンのオクタン価が低下するため好ましくない、としている（特開平7-323229号公報、特開平11-300210号公報参照）。また、Mnと希土類元素で修飾した大細孔径（Y型）ゼオライトによる接触分解法で高オクタン価のガソリンが得られることが開示されているが、エチレン、プロピレンはほとんど得られておらず、また耐久性に関する記載もない（米国特許第4956075号公報参照）。

その他の修飾剤、例えばZr等についてもゼオライトの耐水熱安定性を向上することが、開示されているが、400℃程度の比較的低い温度で検討されており、さらに希土類元素との複合効果あるいはオレフィン製造に有効に利用できるかどうかについては不明である（例えば、特開平3-505844号公報参照）。

上記のように、炭化水素を接触分解し、オレフィンを高収率で長期間安定に製造できる接触分解方法は確立されていないのが現状である。

発明の開示

本発明は、ガス状あるいは液状炭化水素を原料に、従来法より低温で接触分解し、芳香族炭化水素や重質物等の副生成物を抑制し、エチレン、プロピレン等の軽質オレフィンを、選択的に高収率で、かつ、長期間安定に製造することができる、炭化水素の接触分解によるオレフィンの製造方法を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を進めた結果、希土類元素を含み、かつマンガン及び／またはジルコニウムを含むペンタシル型ゼオライトでは、耐水熱性が著しく向上し、炭化水素の接触分解反応において長時間安定してオレフィンが高収率で得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、

- (1) 炭化水素原料を接触分解してオレフィンを製造するにあたり、希土類

元素を含有し、かつ、マンガンおよび／またはジルコニウムを含有する、ペンタシル型のゼオライトを触媒として用いることを特徴とするオレフィンの製造方法、

(2) 該触媒における希土類元素の含有量がゼオライト中のアルミニウムに対し原子比で0.4～2.0の範囲であることを特徴とする上記(1)記載のオレフィンの製造方法、

(3) 該触媒におけるマンガンおよびジルコニウムの合計の含有量が、ゼオライト中のアルミニウムに対しモル比で0.1～2.0の範囲であることを特徴とする上記(1)記載のオレフィンの製造方法、

(4) 該触媒がさらに0.1～5質量%のリンを含有することを特徴とする上記(1)記載のオレフィンの製造方法、

(5) 該触媒におけるゼオライト中の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が25～800である上記(1)記載のオレフィンの製造方法、および

(6) 水蒸気存在下に接触反応を行う上記(1)記載のオレフィンの製造方法、

を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明で使用する炭化水素原料としては、常温、常圧でガス状または液状の炭化水素類が使用できる。一般的には、炭素数2～30、好ましくは2～20のパラフィン又はこれを主成分(10質量%以上)とする炭化水素原料が用いられる。このような炭化水素原料としては、例えば、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等のパラフィン類、あるいはナフサ、軽油等の軽質炭化水素留分を挙げることができる。また、原料成分は飽和炭化水素に限定されるものではなく、不飽和結合を有する成分を含有するものでも使用できる。

本発明の触媒は、希土類元素を含有し、かつ、マンガンおよび／またはジルコニウムを含有するペンタシル型ゼオライトを主成分とする。該ゼオライトとしては、特にZSM-5及び／又はZSM-11が好ましい。ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は通常25～800、好ましくは40～600であり、さらに好ましくは80～300である。

希土類元素としてはどのようなものでも使用できるが、好ましくは、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、ジスプロシウム等を挙げることができる。希土類元素は、それぞれを単独で使用しても、また、2種以上を混合して使用してもよい。触媒への希土類の修飾は、種々の塩、例えば酢酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、硫酸塩、炭酸塩、あるいはアルコキシド、アセチルアセトナト等を使用し、イオン交換法、含浸法あるいは水熱合成法その他の方法で行うことができる。

本触媒の性能発現には、希土類元素に加えてさらにマンガンあるいはジルコニウムのいずれか1種または両方を触媒に含有させることが必須である。マンガンおよび／またはジルコニウムのゼオライトへの導入は、それぞれの各種化合物を用いたイオン交換法、含浸法あるいは水熱合成法その他の方法で行うことができる。ゼオライトに対する希土類、マンガン、ジルコニウムの修飾の順序は特にこだわらないが、マンガンおよび／またはジルコニウムによる修飾を行った後、希土類元素での修飾を行う方がより好ましい。

本触媒での希土類元素、マンガンおよび／またはジルコニウムはゼオライト上に担持あるいは含有されていることが重要であり、ゼオライトと希土類、マンガンおよび／またはジルコニウムの化合物（酸化物等）を物理的に混合しただけでは本触媒の効果は得られない。

本発明の触媒において、希土類元素の含有量は、ゼオライト中のアルミニウムに対し原子比で通常0.4～20、好ましくは0.6～5、さらに好ましくは1～3であり、これらの値より含有量が少ない場合は副生成物である重質コークや芳香族が多くなり、含有量が多すぎる場合は触媒活性が低くなりオレフィン収率が低下する。マンガンおよび／またはジルコニウムの含有量は、その合計のモル数が、ゼオライト中のアルミニウムのモル数に対し、通常0.1～20、好ましくは0.5～10、さらに好ましくは1～5である。これらの値より含有量が少ない場合は耐水熱安定性が低くなり、含有量が多すぎる場合は触媒活性が低くなる。

マンガンおよび／またはジルコニウムのみで修飾して希土類元素を含まない場合、耐水熱安定性が低くなり、副生成物も増大することから、希土類元素と

マンガンおよび／またはジルコニウムは、その両者の効果により触媒の耐久性を向上させ、かつ副生成物の生成を抑制しているものと推定される。

本発明の触媒の形状は特に限定されず、粉末や成型品等のいずれの形状のものでよい。また、これらの触媒はゼオライトおよび希土類元素、マンガンおよび／またはジルコニウム以外の他の成分、例えばアルカリ元素、アルカリ土類元素、遷移金属、貴金属、ハロゲン、リン、バインダー等が含まれていてもよい。シリカ、アルミナ、マグネシアあるいは石英砂等の充填剤と混合して使用することも可能である。

本発明の接触分解反応の様式は特に限定されないが、固定床、移動床、流動床等の形式の反応器を使用し、上記の触媒を充填した触媒層へ炭化水素原料を供給することにより行われる。このとき炭化水素原料は、窒素、水素、ヘリウムあるいはスチーム等で希釈されていてもよい。

反応温度は通常 350～780℃、好ましくは 500～750℃、さらに好ましくは 600～700℃の範囲である。780℃を超える温度でも実施できるが、メタンおよびコークの生成が急増する。また、350℃未満では十分な活性が得られないため、一回通過あたりのオレフィン収量が少なくなる。

反応圧力は常圧、減圧あるいは加圧のいずれでも実施できるが、通常は常圧からやや加圧が採用される。

以上のような条件下に本発明の方法を実施すれば、低温で炭化水素原料を効率よく分解でき、エチレン、プロピレン等の軽質オレフィンを高収率で製造することができる。

以下に本発明の実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

ゼオライトとして粉末状のプロトン型 ZSM-5 ゼオライト（ケイ光 X 線分析で測定した $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 = 50、表面積 $380\text{ m}^2/\text{g}$ 、粒子径 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下）4 g を、そのゼオライト中に含まれるアルミニウム 2.6 ミリモルと等モルに相当する硫酸マンガンを含む水溶液（0.62 g の $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を脱イオン水 60 ml に溶解させたもの）に含浸し、40℃で 2 時間攪拌した。生成したスラリーを減圧下、40～60℃で攪拌しながら約 2

時間かけて水分を蒸発させ、白色の粉末を得た。得られた粉末を空气中、120℃で8時間乾燥した後、マッフル炉内で4時間かけて600℃まで昇温し、600℃で5時間焼成した。得られた固体を粉碎し、さらに0.4gのランタンを含む水溶液（0.99gの酢酸ランタン1.5水和物を脱イオン水60mlに溶解させたもの）に含浸し、マンガンを含担させたときと同様な操作で乾燥・焼成し、灰白色の固体を得た。それを乳鉢で粉碎し150μmのふるいを通させたものをLa-Mn/HZSM-5触媒とした。LaおよびMnの含有量は、ゼオライト中のアルミニウムに対する原子比でそれぞれ1.1、および1.0であった。

次に、このようにして調製した触媒の高温水蒸気処理を行った後の触媒活性を、n-ヘキサンのパルス分解反応により評価した。

すなわち、実施例1で調製したLa-Mn/HZSM-5触媒を圧縮、粉碎、篩い分けし、約1mmΦの粒状の触媒に成型した。この触媒1gを、固定床管型反応器に充填し、700℃で24時間、窒素およびスチームを流通させて高温水蒸気処理を行った（スチーム分圧：40kPa）。高温水蒸気処理終了後、反応器内を窒素でパージし、触媒床の温度を500℃に設定してn-ヘキサンのパルス分解反応を行った。キャリアーガスとして窒素を75cm³/minで流通させ、n-ヘキサンのパルス（導入液量1μl）を打込んで出口のn-ヘキサンの転化率を測定した。結果を表1に示す。

なお、表1には、比較のため未修飾のHZSM-5に同様な処理をして評価した結果もあわせて示した。

実施例2

硫酸マンガンを含む水溶液の代わりに2.6ミリモルのオキシ硝酸ジルコニウムを溶解させた水溶液（0.69gのZrO(NO₃)₂・2H₂Oを脱イオン水60mlに溶解させたもの）を用いたほかは、実施例1と同様な方法で、ランタンおよびジルコニウムで修飾したHZSM-5触媒（La-Zr/HZSM-5触媒）を調製した。LaおよびZrの含有量は、ゼオライト中のアルミニウムに対する原子比でそれぞれ1.1、および1.0であった。

この触媒の、高温水蒸気処理後のn-ヘキサンのパルス分解反応の結果を表1に示す。

実施例 3

硫酸マンガンを含む水溶液の替わりに、1.95ミリモルの硫酸マンガンと0.65ミリモルのオキシ硝酸ジルコニルを溶解させた水溶液（0.47gの $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ および0.174gの $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を脱イオン水60mlに溶解させたもの）を用いたほかは、実施例1と同様な方法で、ランタン、マンガンおよびジルコニウムで修飾した触媒（La-Mn-Zr/HZSM-5触媒）を調製した。Laおよび（Mn+Zr）の含有量は、ゼオライト中のアルミニウムに対する原子比でそれぞれ1.1、および1.0（Mn+Zr）であった。

この触媒の、高温水蒸気処理後のn-ヘキサンのパルス分解反応の結果を表1に示す。

実施例 4

実施例1で調製した触媒（La-Mn/HZSM-5触媒）の粉末4gを、リン酸水素二アンモニウム水溶液（0.68gのリン酸水素二アンモニウムを60mlの脱イオン水に溶解させたもの）に含浸し、40℃で2時間攪拌した。生成したスラリーを減圧下、40～60℃で攪拌しながら約2時間かけて水分を蒸発させ、灰白色の粉末を得た。得られた粉末を空气中、120℃で8時間乾燥した後、マッフル炉内で4時間かけて600℃まで昇温し、600℃で5時間焼成した。得られた個体を乳鉢で粉砕し150μmのふるいを通過させたものをP-La-Mn/HZSM-5触媒とした。La、MnおよびPの含有量は、ゼオライト中のアルミニウムに対する原子比でそれぞれ1.1、1.0および1.1であった。

この触媒の、高温水蒸気処理後のn-ヘキサンのパルス分解反応の結果を表1に示す。

実施例 5

La-Mn/HZSM-5触媒の替わりに実施例2の方法で調製したLa-Zr/HZSM-5触媒を用いたほかは実施例4と同様な方法でP-La-Zr/HZSM-5触媒を調製した。La、ZrおよびPの含有量は、ゼオライト中のアルミニウムに対する原子比でそれぞれ1.1、1.0および1.1であった。

この触媒の、高温水蒸気処理後の *n*-ヘキサンのパルス分解反応の結果を表 1 に示す。

比較例 1

実施例 1 と同じ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 = 50 のプロトン型 ZSM-5 ゼオライト 4 g を、0.4 g のランタンを含む水溶液 (0.99 g の酢酸ランタン 1.5 水和物を脱イオン水 60 ml に溶解させたもの) に含浸し、40℃で 2 時間攪拌した。生成したスラリーを減圧下、40～60℃で攪拌しながら約 2 時間かけて水分を蒸発させ、白色の粉末を得た。得られた粉末を空气中、120℃で 8 時間乾燥した後、マッフル炉内で 4 時間かけて 600℃まで昇温し、600℃で 5 時間焼成した。得られた個体を乳鉢で粉砕し 150 μm のふるいを通過させたものを La/HZSM-5 触媒とした。ゼオライト中のアルミニウムに対する La の含有量は原子比で 1.1 であった。

この触媒の、高温水蒸気処理後の *n*-ヘキサンのパルス分解反応の結果を表 2 に示す。

比較例 2

比較例 1 と同様な方法で得られた La/HZSM-5 触媒 4 g を用いたほかは、実施例 4 と同様な方法でリンを担持し、P-La/HZSM-5 触媒を調製した。ゼオライト中のアルミニウムに対する La、P の含有量は原子比でいずれも 1.1 であった。

この触媒の、高温水蒸気処理後の *n*-ヘキサンのパルス分解反応の結果を表 2 に示す。

比較例 3

実施例 1 と同じ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 = 50 のプロトン型 ZSM-5 ゼオライト 4 g を、そのゼオライト中に含まれるアルミニウム 2.6 ミリモルと等モルに相当する硫酸マンガンを含む水溶液 (0.62 g の $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を脱イオン水 60 ml に溶解させたもの) に含浸し、40℃で 2 時間攪拌した。生成したスラリーを減圧下、40～60℃で攪拌しながら約 2 時間かけて水分を蒸発させ、白色の粉末を得た。得られた粉末を空气中、120℃で 8 時間乾燥した後、マッフル炉内で 4 時間かけて 600℃まで昇温し、600℃で 5 時間焼成した。得られた固体を乳鉢で粉砕し 150 μm のふるいを通過させ

たものをMn/HZSM-5触媒とした。ゼオライト中のアルミニウムに対するMnの原子比で1.0であった。

この触媒の、高温水蒸気処理後のn-ヘキサンのパルス分解反応の結果を表2に示す。

比較例4

硫酸マンガンを含む水溶液の替わりに2.6ミリモルのオキシ硝酸ジルコニルを溶解させた水溶液(0.69gの $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ を脱イオン水60mlに溶解させたもの)を用いたほかは、比較例3と同様な方法で、ジルコニウムで修飾したHZSM-5触媒($Zr/HZSM-5$ 触媒)を調製した。ゼオライト中のアルミニウムに対するZrの含有量は原子比でそれぞれ1.0であった。

この触媒の、高温水蒸気処理後のn-ヘキサンのパルス分解反応の結果を表2に示す。

比較例5

比較例3と同様な方法で得られたMn/HZSM-5触媒4gを用いたほかは、実施例4と同様な方法でリンを担持し、P-Mn/HZSM-5触媒を調製した。Mn、Pの含有量は、ゼオライト中のアルミニウムに対する原子比でそれぞれ1.0、1.1であった。

この触媒の、高温水蒸気処理後のn-ヘキサンのパルス分解反応の結果を表2に示す。

表 1

	触 媒	n-ヘキサン 転化率 (%)
未修飾	HZSM-5	4.2
実施例 1	La-Mn/HZSM-5	15.5
実施例 2	La-Zr/HZSM-5	12.2
実施例 3	La-Mn-Zr/HZSM-5	15.0
実施例 4	P-La-Mn/HZSM-5	16.0
実施例 5	P-La-Zr/HZSM-5	12.5

表 2

	触 媒	n-ヘキサン 転化率 (%)
比較例 1	La/HZSM-5	4.5
比較例 2	P-La/HZSM-5	5.2
比較例 3	Mn/HZSM-5	6.5
比較例 4	Zr/HZSM-5	5.5
比較例 5	P-Mn/HZSM-5	6.8

表 1 および表 2 を比較して明らかなように、本発明の実施例の触媒では、高温水蒸気処理後の触媒活性が、未修飾の触媒および比較例の触媒と比べて著しく高く保持されていることがわかる。

実施例 6

実施例 1 で調製した La-Mn/HZSM-5 触媒を圧縮、粉碎、篩い分けし、約 1 mm Φ の粒状の触媒に成型した。この触媒 1 g を、内径 10 mm のステンレス製反応管（外径 3 mm の熱電対用内挿管付き）に充填した。触媒層の長さは約 30 mm であった。触媒層の上下には石英砂を充填した。この固定床反応器に空気を 40 cm³/min（0℃、1 気圧換算、以下同じ）で流しながら触媒層の温度を 650℃まで昇温し、そのまま 1 時間前処理を行った。前

処理終了後、触媒層の温度を650℃に保持し、原料としてn-ブタンを3.0 cm³/min、窒素およびスチームをそれぞれ30 cm³/min、0.5 g/hの流量で供給して、高温水熱条件下でのn-ブタンの接触分解反応を行った。

反応生成物の分析をガスクロマトグラフィーにより行い、生成物収率および原料転化率を次式により算出した。

$$\text{生成物収率 (質量\%)} = (\text{各成分質量} / \text{供給原料質量}) \times 100$$

$$\text{原料転化率 (\%)} = (1 - \text{未反応原料質量} / \text{供給原料質量}) \times 100$$

反応結果を表3に示す。

実施例7～8

触媒として実施例2で調製したLa-Zr/HZSM-5、あるいは、実施例4で調製したP-La-Mn/HZSM-5を用いたほかは、実施例6と同様にしてn-ブタンの接触分解反応を行った。反応結果を表3に示す。

比較例6～7

触媒として比較例2で調製したP-La/HZSM-5あるいは、比較例3で調製したMn/HZSM-5を用いたほかは、実施例6と同様にしてn-ブタンの接触分解反応を行った。反応結果を表4に示す。

表 3

		実施例6		実施例7		実施例8	
触 媒		La-Mn/ HZ SM-5		La-Zr/ HZ SM-5		P-La-Mn/ HZ SM-5	
原 料		n-ブタン		n-ブタン		n-ブタン	
温度 (°C)		650		650		650	
流通時間 (hr)		2	50	2	50	2	50
原料転化率 (%)		94.9	91.5	96.3	92.7	93.8	90.2
生 成 物 収 率 ・ 対 原 料 wt %	エチレン	39.0	34.9	34.8	31.0	37.3	36.0
	プロピレン	14.8	14.5	21.4	22.0	14.7	15.3
	ブテン類	0.6	0.6	2.6	4.1	0.5	2.1
	芳香族	5.2	6.2	2.8	2.7	4.0	2.4
	メタン	16.3	15.2	13.7	13.0	15.8	15.2
	エタン	14.3	12.9	13.9	13.4	13.3	13.2
	プロパン	1.0	2.2	1.2	1.3	1.1	1.1
	イソブタン	0.7	0.9	0.3	0.3	1.0	1.3
	C ₅₊ コーク	2.2	2.1	2.8	1.3	2.0	2.1
	一酸化炭素	0.6	2.1	1.2	1.1	4.2	1.6
	二酸化炭素	0	0.9	0.3	0.3	4.3	0.8

表 4

		比較例 6		比較例 7	
触 媒		P-La/ HZ SM-5		Mn/ HZ SM-5	
原 料		n-ブタン		n-ブタン	
温度 (°C)		650		650	
流通時間 (h r)		2	50	2	50
原料転化率 (%)		96.0	64.6	80.4	54.6
生 成 物 収 率 ・ 対 原 料 wt %	エチレン	38.9	22.2	23.2	17.7
	プロピレン	18.3	15.8	16.6	12.4
	ブテン類	2.2	3.2	1.7	2.4
	芳香族	2.5	0	0.7	0
	メタン	14.5	9.8	18.8	10.4
	エタン	13.9	9.3	12.6	7.9
	プロパン	1.1	1.4	1.0	0.4
	イソブタン	1.5	2.3	1.1	1.7
	C ₅₊ 、コーク	0.9	0.1	0.8	0.1
	一酸化炭素	2.3	0.5	4.4	1.8
	二酸化炭素	1.1	0	6.7	2.1

表 3 および表 4 を比較して明らかなように、比較例の触媒を用いると、流通時間を長くした場合に転化率およびオレフィン収率の低下が大きく、長時間運転での耐久性に劣るのに対し、本発明の実施例の触媒を用いた場合には、転化率、オレフィン収率は長時間高い値に保たれている。

産業上の利用の可能性

本発明の方法によれば、ガス状あるいは液状炭化水素を原料とし、芳香族炭化水素や重質物等の副生成物を抑制し、長期間安定にエチレン、プロピレン等の軽質オレフィンを 50% 以上の高収率で製造することができる。また、従来の接触分解法に比較して 100℃ 以上低い経済的に有利な条件でオレフィンの製造を実施できる。

請 求 の 範 囲

- 1 炭化水素原料を接触分解してオレフィンを製造するにあたり、希土類元素を含有し、かつ、マンガンおよび／またはジルコニウムを含有する、ペンタシル型のゼオライトを触媒として用いることを特徴とするオレフィンの製造方法。
- 2 該触媒における希土類元素の含有量がゼオライト中のアルミニウムに対し原子比で0.4～2.0の範囲であることを特徴とする請求項1記載のオレフィンの製造方法。
- 3 該触媒におけるマンガンおよびジルコニウムの合計の含有量が、ゼオライト中のアルミニウムに対しモル比で0.1～2.0の範囲であることを特徴とする請求項1記載のオレフィンの製造方法。
- 4 該触媒がさらに0.1～5質量%のリンを含有することを特徴とする請求項1記載のオレフィンの製造方法。
- 5 該触媒におけるゼオライト中の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が2.5～8.0である請求項1記載のオレフィンの製造方法。
- 6 水蒸気の存在下に接触反応を行う請求項1記載のオレフィンの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/JP03/13425

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C10G11/05, C07C4/06, C07C11/02, C07C11/04, B01J29/48,
B01J29/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C10G11/05, C07C4/06, C07C11/02, C07C11/04, B01J29/48,
B01J29/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 211340 A2 (PHILLIPS PETROLEUM CO.), 25 February, 1987 (25.02.87), & JP 62-63529 A & US 4658081 A & CN 86104433 A	1-6
Y	EP 211341 A2 (PHILLIPS PETROLEUM CO.), 25 February, 1987 (25.02.87), & JP 62-63530 A & US 4620052 A & US 4705772 A & CN 1038946 A	1-6
Y	EP 210599 A1 (PHILLIPS PETROLEUM CO.), 04 February, 1987 (04.02.87), & JP 62-65744 A & US 4657886 A & US 479997 A & CN 1031335 A	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
18 December, 2003 (18.12.03)

Date of mailing of the international search report
20 January, 2004 (20.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/13425

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 395345 A1 (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY INC.), 31 October, 1990 (31.10.90), & JP 3-27327 A & US 5043522 A & KR 143411 B	1-6
Y	EP 925831 A2 (CHINA PETROCHEMICAL CORP.), 30 June, 1999 (30.06.99), & CN 1221015 A & JP 11-253808 A & US 6342153 B1	1-6
Y	JP 9-324182 A (CHINA PETROCHEMICAL CORP.), 16 December, 1997 (16.12.97), Claims & NL 9300448 A	1-6
Y	WO 96/34930 A1 (MOBIL OIL CORP.), 07 November, 1996 (07.11.96), & EP 823936 A & JP 11-504960 A	1-6
Y	US 4111793 A (The British Petroleum Co.), 05 September, 1978 (05.09.78), & JP 52-39604 A & DE 2641455 A & FR 2325711 A	1-6
A	US 3542897 A (Shell Oil Co.), 24 November, 1970 (24.11.70), & JP 50-17441 B & DE 1912079 A & FR 2003645 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C10G11/05、C07C4/06、C07C11/02、C07C11/04
B01J29/48、B01J29/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C10G11/05、C07C4/06、C07C11/02、C07C11/04
B01J29/48、B01J29/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 211340 A2 (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 1987.0 2.25 & JP 62-63529 A & US 4658081 A & CN 86104433 A	1-6
Y	EP 211341 A2 (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 1987.0 2.25 & JP 62-63530 A & US 4620052 A & US 4705772 A & CN 10389 46 A	1-6
Y	EP 210599 A1 (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) 1987.0 2.04 & JP 62-65744 A & US 4657886 A & US 479997 A & CN 103133 5 A	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.12.03

国際調査報告の発送日

20.1.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

印

4V

9279

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 3 9 5 3 4 5 A 1 (ARCO CHMICAL TECHNOLOGY INC.) 199 0.10.31 &JP 3-27327 A & US 5043522 A & KR 143411 B	1-6
Y	EP 9 2 5 8 3 1 A 2 (CHINA PETROCHEMICAL CORPORATION) 1 999.06.30 &CN 1221015 A &JP 11-253808 A & US 6342153 B1	1-6
Y	JP 9-3 2 4 1 8 2 A (チャイナ ペトロケミカル コーポ レーション) 1997.12.16, 特許請求の範囲 & NL 9300448 A	1-6
Y	WO 9 6 / 3 4 9 3 0 A 1 (MOBIL OIL CORPORATION) 1996.11.0 7 & EP 823936 A & JP 11-504960 A	1-6
Y	US 4 1 1 1 7 9 3 A (The British Petroleum Company) 1978. 09.05 &JP 52-39604 A & DE 2641455 A & FR 2325711 A	1-6
A	US 3 5 4 2 8 9 7 A (Shell Oil Company) 1970.11.24 & JP 50-17441 B & DE 1912079 A & FR 2003645 A	1-6